

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-39161

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	27/00		B 3 2 B	27/00 A
	27/08			27/08
	27/36	1 0 2		27/36 1 0 2
- C 0 8 J	7/04	C F H	C 0 8 J	7/04 C F H M
// C 0 8 L	69:00			
審査請求	未請求	請求項の数5	O L	(全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-196413

(22)出願日 平成7年(1995)8月1日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 五十嵐 聡

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

(72)発明者 八幡 一雄

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

(72)発明者 谷田部 俊明

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 積層フィルムの製造方法

(57)【要約】

【課題】 プラスチックフィルム上にポリシラザン層を積層する際のプラスチックフィルムに白化、溶解等の変性が生ずる問題の解決、及び積層されたポリシラザン層とプラスチックフィルムの接着性の向上。

【解決手段】 プラスチックフィルム上にポリシラザン膜を積層した積層フィルムの製造方法において、まず、プラスチックフィルムの上にエポキシ硬化樹脂、フェノキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、(メタ)アクリレート系樹脂のグループの内から選択した、少なくとも1種類を50重量%以上含有する樹脂からなる中間層を設け、その上にポリシラザン層を積層することを特徴とする積層フィルムの製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラスチックフィルム上にポリシラザン膜を積層した積層フィルムの製造方法において、まず、プラスチックフィルムの上にエポキシ硬化樹脂、フェノキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン系樹脂、（メタ）アクリレート系樹脂のグループの内から選択した、少なくとも 1 種類を 50 重量%以上含有する樹脂からなる中間層を設け、その上にポリシラザン層を積層することを特徴とする積層フィルムの製造方法。

10 【請求項 2】 前記中間層の樹脂を熱処理後、その上にポリシラザン層を積層する請求項 1 に記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項 3】 前記中間層およびポリシラザン層を湿式コーティング法で積層する請求項 1 または 2 に記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項 4】 前記プラスチックフィルムがポリカーボネートフィルムである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層フィルムの製造方法。

20 【請求項 5】 前記中間層の膜厚が 0.01 ～ 20  $\mu\text{m}$  である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の積層フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチックフィルム上にポリシラザン層を積層した積層フィルムの製造方法に関し、更に詳しくは低温のセラミック化処理によりガスバリアーフィルム、耐磨耗性フィルム、耐薬品性フィルムとしては勿論のこと、液晶表示用透明電極、光導電性感光体用電極、面発熱体、有機エレクトロルミネッセンス用電極などの高度の光学特性が必要なベースフィルムに利用できる積層フィルムの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般にポリシラザンと呼ばれるペルヒドロポリシラザンの膜をセラミック化すると、緻密な窒化珪素、酸化珪素膜が得られ、高いガスバリアー性、耐磨耗性、耐薬品性を有する膜となる。これまでセラミック化に必要とされる温度条件は 200℃以上であったが、特開平 6 - 1 2 2 8 5 2 号公報等では 100℃程度の低温でのセラミック化が可能となることが開示されており、広範な種類のプラスチックフィルムに積層することができるようになった。

【0003】このポリシラザン膜のプラスチックフィルムへの積層は、適当な溶媒中にポリシラザンを 20 ～ 40 重量%混合したポリシラザン溶液を用いて、プラスチックフィルム表面にコーティングし、熱処理を加えることで行われる。

【0004】その溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系の溶媒、あるいは、エーテル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、四塩化炭素等の強溶媒が用いられる。このうち工業的にはベンゼ

2

ン、四塩化炭素は特定化学物質として使用は困難である。また、環境問題から塩化メチレン等の塩素系溶媒も好まれない。これ以外の極性溶媒、例えば、アルコール、水ではポリシラザンは分解してしまうし、ケトン、エステル系の溶媒では、溶媒中に水分が多分に含まれており、同様にポリシラザンが分解しやすく、ポリシラザン溶液の安定性が悪い。従って、溶媒としては、一般的にはキシレン等が使用されている。

## 【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】このような溶媒を用いたポリシラザン溶液は、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の溶媒に侵されにくいプラスチックフィルムには容易に適用できる。しかし、これらの溶媒に侵され易い幾つかのプラスチックフィルム、例えば光学的に等方で、透明度も高く、光学用途に好適に使用されているポリカーボネートフィルム上では、ポリカーボネート表面の変性、具体的には白化してしまう等の問題がある。

【0006】本発明は上述のプラスチックフィルム上にポリシラザン層を積層する際の問題、さらには積層されたポリシラザン層とプラスチックフィルムの接着性の向上を課題としたもので、積層する際にプラスチックフィルムに白化、溶解等の変性を生ずること無く、均一な膜が積層でき、液晶表示用透明電極、光導電性感光体用電極、面発熱体、有機エレクトロルミネッセンス用電極などのベースフィルムの如く高度の光学特性が要求される分野に好適に使用できるポリシラザン層を積層したプラスチックフィルムを製造できる積層フィルムの製造方法を目的としたものである。

## 【0007】

30 【課題を解決するための手段】上記の目的は以下の本発明により達成される。すなわち、本発明は、プラスチックフィルム上にポリシラザン膜を積層した積層フィルムの製造方法において、まず、プラスチックフィルムの上にエポキシ硬化樹脂、フェノキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン系樹脂、（メタ）アクリレート系樹脂のグループの内から選択した、少なくとも 1 種類を 50 重量%以上含有する樹脂からなる中間層を設け、その上にポリシラザン層を積層することを特徴とする積層フィルムの製造方法である。

40 【0008】以下、本発明の詳細を説明する。本発明のポリシラザンとはペルヒドロポリシラザンのことで、-Si-N-を主鎖とするシラザンポリマーのことである。そして、セラミック化すなわち、熱分解反応により、窒化珪素、酸化珪素となる化合物である。

50 【0009】また、プラスチックフィルムは、公知のポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリカーボネート等の有機樹脂からなるフィルムであり、その厚さは通常 10 ～ 500  $\mu\text{m}$  である。近年このようなプラスチックフィルムに対してガスバリアー性、耐磨耗性、耐薬品性が特に望まれており、上述のポリシラザン層を積層

し、セラミック化することによりかかる要望に対処できる。

【0010】本発明は、これらのプラスチックフィルムの内、ポリシラザン溶液の溶媒により変性しやすいポリカーボネートまたはカーボネート共重合体から製膜されたポリカーボネートフィルムに対して特に効果を発揮する。

【0011】ここで、ポリカーボネート、カーボネート共重合体とは、ビスフェノールAのみからなるビスフェノール成分よりなるポリカーボネートあるいは、共重

成分として、例えば9, 9ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンあるいは1, 1ビス(4-ヒドロキシフェニル)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等が含まれたものを言う。

【0012】本発明の中間層は、エポキシ硬化樹脂、フェノキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、(メタ)アクリレート系樹脂のグループの内から選択した、少なくとも1種類を50重量%以上含有する樹脂からなるものである。

【0013】この中間層の厚みは0.01~20 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは0.01 $\mu$ m~10 $\mu$ mの膜厚範囲である。0.01 $\mu$ mより薄い場合、中間層の樹脂によってはポリシラザン溶液の溶媒がコーティング時に透過し、プラスチックフィルムを変性してしまう場合がある。一方、中間層の厚みが、20 $\mu$ mより厚い場合、中間層表面が凸凹しやすく、また、積層時に溶媒揮発が伴う中間層では、溶媒残存が起こりやすい。さらには、プラスチックフィルムと中間層の熱膨張係数の差から、フィルムがカールし易く、また屈曲試験を行ったときに中間層にクラックが発生してしまうことがある。

【0014】本発明の中間層に必要な機能は、ポリシラザン溶液の溶媒からプラスチックフィルムを保護する機能がまず第1であるが、接着性の向上面からプラスチックフィルムとの密着性、及びポリシラザン膜との密着性も必要である。また、当然のことながら、中間層の材料、特にそのコーティング液がプラスチックフィルム表面を変性してしまつてはこの様な中間層を設ける意味が無くなってしまう。また、コーティングした中間層がポリシラザン溶液の溶媒に容易に溶解してしまつては、ポリシラザン溶液コーティング時に中間層表面が侵されて

【0024】ここでR<sup>1</sup> からR<sup>6</sup> は、同一または異なる水素または炭素数1から3のアルキル基、R<sup>7</sup> は炭素数

\*ティング方法によっては使用可能である。

【0015】本発明はこのように、単なるポリシラザン層の接着層としての中間層のみならず、各種の、特に溶媒に侵され易いポリマーフィルムの諸特性を変えることを防止する必要があるという観点で確立した物である。

【0016】本発明では、この様な必要機能を満たす中間層の材料として、上述のエポキシ硬化樹脂、フェノキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、(メタ)アクリレート系樹脂のグループの内から選択した、少なくとも1種類を50重量%以上含有する樹脂を用いる。

【0017】ここで、エポキシ硬化樹脂は、1分子中にエポキシ基を有する化合物と、硬化剤となる化合物の少なくとも2種を混合し、熱処理して硬化したものである。

【0018】硬化剤としては、公知のエポキシ硬化剤が適用できる。例えば、アミン系、ポリアミノアミド系、酸及び酸無水物、イミダゾール、メルカプタン、フェノール樹脂等の硬化剤が用いられる。

【0019】このほか、エポキシ硬化樹脂のコーティング溶液組成として、粘度調整用の溶媒、反応促進剤、レベリング剤等の添加剤を混合しても良い。

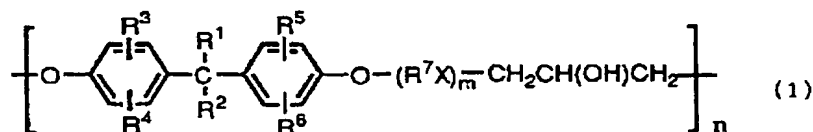
【0020】このとき、使用できる溶媒、添加剤としては、コーティング溶液としてプラスチックフィルムを変性する物で無ければ良く、溶媒単独で、プラスチックフィルムを変性する溶媒でも混合割合を抑えることで、使用可能となる。

【0021】これら剤の具体例としては、以下のものが挙げられる。粘度調整用の溶媒としては、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等が挙げられる。反応促進剤としては、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ピリジン、1, 8-ジアザビスクロ(5, 4, 0)ウンデセン-1等の公知の第二アミン、第三アミンあるいはこれらの混合物等が挙げられる。レベリング剤としては、フッ素化アルキルエステル等のフッ素系界面活性剤、シリコン油等が挙げられる。

【0022】また、フェノキシ系樹脂は、フェノキシ樹脂はもちろんのこと、共重合体であるフェノキシエーテル樹脂、フェノキシエステル樹脂が含まれ、具体的には下記一般式1で示される線状ポリマーを含める。

【0023】

【化1】



2から5のアルキレン基、Xはエーテル基、エステル基、mは0から3の整数、nは20から300の整数を

それぞれ意味する。その中でも特に $R^1$ ,  $R^2$  はメチル基、 $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  は水素、 $R^7$  はペンチレン基のものが合成が容易でコスト面から好ましい。

【0025】この様なフェノキシ樹脂は、1分子中にイソシアネート基を2つ以上有する多官能イソシアネート化合物などの公知の硬化剤を用いて、架橋硬化させても構わない。この多官能イソシアネート化合物としては、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートトリメチルロールプロパンアダクト体、ヘキサメチレンジイソシアネート等が例示される。さらには、その様なフェノキシ系樹脂をプラスチックフィルム上にコーティングするために、コーティング溶液中に粘度調整用の溶媒、反応促進剤、レベリング剤等の添加剤を混合しても良い。

【0026】このとき、使用できる溶媒、添加剤としては、コーティング溶液としてプラスチックフィルムを変性する物で無ければ良く、溶媒単独で、プラスチックフィルムを変性する溶媒でも混合割合を抑えることで、使用可能となる。

【0027】これら剤の具体例としては、以下のものが挙げられる。粘度調整用の溶媒には前記と同様のシクロヘキサノン、メチルエチルケトン等が、またレベリング剤にも前記と同様のフッ素化アルキルエステル等のフッ素系界面活性剤、シリコン油等が挙げられる。反応促進剤としては、次記するウレタン樹脂の反応促進剤が使用できる。

【0028】ウレタン系樹脂は、ポリマー骨格中に少なくとも1つのウレタン結合を有する化合物であれば良く、ウレタン結合を主鎖骨格に有する、ポリウレタン樹脂はもちろんの事、1分子中に少なくとも2つ以上の水酸基を有する公知のポリオール化合物と、1分子中にイソシアネート基を2つ以上有する公知の多官能イソシアネート化合物を用いて、ウレタン架橋した硬化樹脂も含める。この様な範囲にはイソシアネート化合物で架橋硬化したフェノキシ樹脂及びその共重合体や、ポリビニルアセタール樹脂も含まれることになる。

【0029】この様なウレタン系樹脂をプラスチックフィルム上にコーティングするために、溶媒を混合してコーティング溶液として用いることができる。さらには、その様なコーティング溶液中に粘度調整用の溶媒、反応促進剤、レベリング剤等の添加剤を混合しても良い。

【0030】このとき、使用できる溶媒、添加物としては、中間層コーティング溶液としてプラスチックフィルムを変性する物で無ければ良く、溶媒単独で、プラスチックフィルムを変性する溶媒でも混合割合を抑えることで、使用可能となる。

【0031】これら剤の具体例としては、以下のものが挙げられる。粘度調整用の溶媒には前記と同様のシクロヘキサノン、メチルエチルケトン等が、またレベリング

剤にも前記と同様のフッ素化アルキルエステル等のフッ素系界面活性剤、シリコン油等が挙げられる。反応促進剤としては、トリエチレンジアミン等の第三アミン、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物あるいはこれらの混合物が挙げられる。

【0032】シリコン系樹脂としては、公知の各種のシリコン系化合物が適用できるが、中でもジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン化合物あるいはその多量体を40重量%以上を含むものが好ましい。ジアルコキシシラン、トリアルコキシシランが40重量%未満で、テトラアルコキシシランの含有量が多いと、コーティングし、硬化した後の中間層にクラックが入ったり、可撓性が悪くなる。また、モノアルコキシシランが多くなると、ポリシラザン溶液に侵され易くなってしまう。

【0033】ジアルコキシシラン、トリアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。他の成分として、モノアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、コロイダルシリカ等が挙げられる。

【0034】この様なシリコン系樹脂をプラスチックフィルム上にコーティングするために、溶媒を混合してコーティング溶液として用いることができる。さらには、その様なコーティング溶液中に粘度調整用の溶媒、反応促進剤、レベリング剤等の添加剤を混合しても良い。

【0035】このとき、使用できる溶媒、添加物としては、中間層コーティング溶液としてプラスチックフィルムを変性する物で無ければ良く、溶媒単独で、プラスチックフィルムを変性する溶媒でも混合割合を抑えることで、使用可能となる。

【0036】これら剤の具体例としては、以下のものが挙げられる。粘度調整用の溶媒には前記と同様のシクロヘキサノン、メチルエチルケトン等が、またレベリング剤にも前記と同様のフッ素化アルキルエステル等のフッ素系界面活性剤、シリコン油等が挙げられる。反応促進剤としては、硬化触媒として通常、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、酒石酸、コハク酸等の脂肪族カルボン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩、好ましくは酢酸ナトリ

ウム、酢酸カリウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、酢酸ベンジルトリメチルアンモニウムを含有したものを挙げることで加水分解触媒として塩酸、リン酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、P-トルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。

【0037】(メタ)アクリル樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートとヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体等の公知のポリ(メタ)アクリル樹脂や熱硬化、電子線、紫外線等による放射線硬化した公知の(メタ)アクリル化合物、すなわち1分子中に(メタ)アクリル基を少なくとも1つ以上有する化合物の硬化物が挙げられる。

【0038】なお、中間層形成の工程からは溶媒に溶解した(メタ)アクリルポリマーを湿式コーティング法で形成する方法が好ましい。しかしながら、(メタ)アクリル樹脂を、プラスチックフィルム上に先ず硬化性(メタ)アクリル化合物をコーティングした後に硬化して形成する場合、十分な中間層要求特性を発現するまでの硬化速度が速いという点から、放射線硬化により、更には汎用的な技術として紫外線硬化により形成することが好ましい。

【0039】この様な(メタ)アクリル樹脂をプラスチックフィルム上にコーティングするためのコーティング溶液には粘度調整用の溶媒、反応促進剤、レベリング剤等の添加剤を混合しても良い。

【0040】このとき、使用できる溶媒、添加物としては、中間層コーティング溶液としてプラスチックフィルムを変性する物で無ければ良く、例えば溶媒単体で、プラスチックフィルムを変性する溶媒でも混合割合を抑えることで、使用可能となる。

【0041】これら剤の具体例としては、以下のものが挙げられる。粘度調整用の溶媒には前記と同様のシクロヘキサノン、メチルエチルケトン等が、またレベリング剤にも前記と同様のフッ素化アルキルエステル等のフッ素系界面活性剤、シリコン油等が挙げられる。反応促進剤としては、熱硬化用として中間層を形成する場合、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、1,1-ビス(4-tert-ブチルペロキシ)シクロヘキサノン、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化化合物などが、紫外線硬化して中間層を形成する場合の反応開始剤として公知の化合物、例えばジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1等のアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物、ベンゾフェイン、ベンゾイル安息香酸等のベンゾフェイン系化合物、チオキサンソン、2,4-ジクロロチオキサンソン等のチオキサンソン系化合物等が、反応開始助剤として公知の化合

物、例えばトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル等が挙げられる。

【0042】以上の中間層のコーティング溶液をプラスチックフィルム上に塗布して中間層を形成する手段としては、ディッピング法、湿式コーティング法等がある。特に均一な膜厚の形成面から湿式コーティング法が好ましく用いられる。湿式コーティング法とは、形成する層の材料を混合した塗布液をフィルム状に均一な厚さに塗工し、乾燥することにより、フィルム表面に均一な膜厚で該材料からなる層を形成する手段であり、具体的にはスピンコート法、マイヤーバーコート法、正回転ロールコート法、グラビアロールコート法、リバースロールコート法等が挙げられる。

【0043】この様に、本発明はプラスチックフィルムに、ポリシラザン層を積層する際に、先ずプラスチックフィルムに上述の特定樹脂からなる中間層を積層した後、ポリシラザン層を積層することを特徴とするものであり、プラスチックフィルムを白化、溶解等の変性をすること無く、基板フィルムとの接着性も良い均一なポリシラザン層を積層した積層フィルムを製造でき、ポリシラザン層をセラミック化することにより、ガスバリアーフィルム、耐磨耗性フィルム、耐溶剤性フィルムとしては勿論のこと、液晶表示用透明電極、光導電性感光体用電極、面発熱体、有機エレクトロルミネッセンス用電極などの高度な光学特性が要求されるベースフィルムとしても使用できる積層フィルムを提供するものである。

【0044】以下、本発明の実施例を比較例とともに説明する。なお、以下の例で単位の「部」は重量部である。

#### 【0045】

【発明の実施の態様】以下の実施例、比較例の諸物性は下記のようにして測定した。

#### (1) ヘーズ測定

ヘーズ値は日本電色製COH-300Aを用いて測定した。この値は、フィルム変性、特に白化の程度を表す1つの指標とした。そして、ポリシラザン層を積層した積層フィルムのヘーズ値がフィルム単体でのヘーズ値の5倍以上の場合を白化の判断の基準とした。

#### (2) 密着性試験

各層の密着性はJIS規格K5400に従って、碁盤目テスト(碁盤目テープ法)を行い、剥がれの生じていない升目の残存率にて評価した。そして残存率100%を密着性良好とした。

【0046】〔実施例1〕ビスフェノール成分がビスフェノールAのみからなる平均分子量37000のポリカーボネート樹脂を、メチレンクロライドに20重量%溶解した。そしてこの溶液をダイコーティング法により厚さ175μmのポリエステルフィルム上に流延した。次いで、乾燥炉で残留溶媒濃度を13重量%とし、ポリエ

10

20

30

40

50

ステルフィルムから剥離した。そして、このポリカーボネートフィルムを温度120℃の乾燥炉中で、縦横の張力をバランスさせながら、残留溶媒濃度が0.08重量%になるまで乾燥した。

【0047】こうして得られたポリカーボネートフィルムは、厚みが102μmであった。また、光線透過率は91%、ヘーズ値0.3%であった。

【0048】そして、このポリカーボネートフィルムの片面に厚さ2μmの下記の中間層をマイヤーバーコート法を用いて設けた。中間層はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂硬化物とし、具体的にはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂として日本化薬(株)製EOCN-104Sを100部と、溶媒としてメチルエチルケトン150部を混合した後、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸74部、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン5部を加え均一に混合したものを、フィルム上にマイヤーバーを用いてコーティングし、1分放置後135℃で15分熱処理することで形成した。

【0049】更にその中間層の上に、厚さ1μmのポリシラザン層をマイヤーバーコート法を用いて設けた。ポリシラザンのコーティング溶液は東燃(株)製タイプN-L110(固形分濃度20重量%キシレン溶液)を用い、中間層上にマイヤーバーを用いてコーティングし、1分放置後100℃で30分熱処理することで形成した。

【0050】このポリシラザン層を積層した積層フィルムのヘーズ値は0.2%であった。また層の密着性は、ポリシラザン層からの基盤目テストでの残存率が100%と良好であった。また、表面性、透明性、着色、白濁、クラック等について目視により観察して総合的に評価する外観評価も問題なかった。

【0051】〔実施例2〕実施例1と同じポリカーボネートフィルムの片面に厚さ0.7μmの中間層をマイヤーバーコート法を用いて以下のように設けた。

【0052】中間層はポリビニルアセタール系樹脂とし、具体的にはポリビニルブチラール樹脂として積水化学工業(株)製エスレックBL-S(水酸基26モル%)を15部とメチルイソブチルケトン85部を混合した物に硬化剤のイソシアネート成分として武田薬品工業(株)製A3を1.5部混合した溶液をポリカーボネートフィルム上にマイヤーバーを用いて塗工し、130℃で15分熱処理して形成した。

【0053】更にその中間層の上に、実施例1と同様にして厚さ1μmのポリシラザン層を設けた。

【0054】この積層フィルムのヘーズ値は0.2%であった。また層の密着性は、ポリシラザン層からの基盤目テストでの残存率が100%と良好であった。また、外観評価も問題なかった。

【0055】〔実施例3〕実施例1と同じポリカーボネートフィルムの片面に厚さ1.5μmの中間層をマイヤ

ーバーコート法を用いて以下のように設けた。

【0056】中間層はフェノキシ樹脂とし、具体的にはフェノキシ樹脂として東都化成(株)製フェノートYP-50を20部とメチルイソブチルケトン80部を混合した物をマイヤーバーを用いてコーティングし、室温で1分放置後130℃で5分熱処理することで形成した。

【0057】更にその中間層の上に、実施例1と同様にして厚さ1μmのポリシラザン層を設けた。

【0058】この積層フィルムのヘーズ値は0.2%であった。また層の密着性は、ポリシラザン層からの基盤目テストでの残存率が100%と良好であった。また、外観評価も問題なかった。

【0059】〔実施例4〕実施例1と同じポリカーボネートフィルムの片面に厚さ8μmの中間層をマイヤーバーコート法を用いて以下のように設けた。

【0060】中間層はフェノキシ系樹脂硬化物とし、具体的にはフェノキシ樹脂として東都化成(株)製フェノートYP-50を40部とメチルエチルケトン40部と2-エトキシエチルアセテート20部を混合した物に、更にイソシアネート化合物として武田薬品工業(株)製A3(固形分濃度75重量%、メチルエチルケトン溶媒で希釈)を40部混合した物をマイヤーバーを用いてコーティングし、室温で1分放置後80℃で5分、次いで130℃で15分熱処理することで形成した。

【0061】更にその中間層の上に、実施例1と同様にして厚さ1μmのポリシラザン層を設けた。

【0062】この積層フィルムのヘーズ値は0.5%であった。また各層の密着性は、ポリシラザン層からの基盤目テストでの残存率が100%と良好であった。また、外観評価も問題なかった。

【0063】〔実施例5〕実施例1と同じポリカーボネートフィルムの片面に厚さ15μmの中間層をマイヤーバーコート法を用いて以下のように設けた。

【0064】中間層はウレタン系樹脂とし、具体的にはウレタン樹脂として日本ポリウレタン(株)製ニッポラン5196を100部に、硬化剤のイソシアネート成分として日本ポリウレタン(株)製コロネートL(固形分濃度75重量%、メチルエチルケトン溶媒で希釈)を10部混合した溶液をポリカーボネートフィルム上にマイヤーバーを用いてコーティングし、室温で1分放置後130℃で30分熱処理して形成した。

【0065】更にその中間層の上に、実施例1と同様にして厚さ1μmのポリシラザン層を設けた。

【0066】この積層フィルムの表面平滑性は外観評価で若干劣るものの、ポリカーボネートフィルムの変性はなく、ヘーズ値は0.7%であり、十分な透明性があった。また層の密着性は、ポリシラザン層からの基盤目テストでの残存率が100%と良好であった。

【0067】〔実施例6〕実施例1と同じポリカーボネートフィルムの片面に厚さ0.025 $\mu$ mの中間層をマイヤーバーコート法を用いて以下のように設けた。

【0068】中間層はシリコン系樹脂とし、具体的には $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランの加水分解により生成した平均会合度5のオリゴマーを1重量%含有するリグロイン・ブタノール・エタノール・エチルセロソルブ溶液をポリカーボネートフィルム上にマイヤーバーを用いてコーティングし、室温で1分放置後130 $^{\circ}$ Cで5分熱処理することで形成した。

【0069】更にその中間層の上に、実施例1と同様にして厚さ1 $\mu$ mのポリシラザン層を設けた。

【0070】この積層フィルムのヘーズ値は0.2%であった。また層の密着性は、ポリシラザン層からの碁盤目テストでの残存率が100%と良好であった。また、外観評価も問題なかった。

【0071】〔実施例7〕実施例1と同じポリカーボネートフィルムの片面に厚さ1 $\mu$ mの中間層をマイヤーバーコート法を用いて以下のように設けた。

【0072】中間層はメタクリレート系樹脂とし、具体的にはメタクリレート系のコーティング剤である信越化学(株)製のPC7Aを、マイヤーバーでコーティングし、室温で1分放置後130 $^{\circ}$ Cで5分熱処理することで形成した。

【0073】更にその中間層の上に、実施例1と同様にして厚さ1 $\mu$ mのポリシラザン層を設けた。

【0074】この積層フィルムのヘーズ値は0.2%であった。また層の密着性は、ポリシラザン層からの碁盤目テストでの残存率が100%と良好であった。また、外観評価も問題なかった。

【0075】〔比較例1〕実施例1と同じポリカーボネートフィルムの片面に中間層を設けずに直接、実施例1と同様にして厚さ1 $\mu$ mのポリシラザン層を設けた。

【0076】この積層フィルムのヘーズ値は5.3%であった。また、外観評価でも白濁が観られ、透明性が悪いものとなっていた。

【0077】〔比較例2〕実施例7の構成において、中間層の膜厚を0.0050 $\mu$ mとした。その他の構成は実施例7と同一とした。

【0078】この積層フィルムのヘーズ値は1.8%であった。また、外観評価でも光の散乱が観られ、透明性が悪いものとなっていた。

【0079】〔比較例3〕実施例6の構成において、中間層の膜厚を23 $\mu$ mとした。その他の構成は実施例6と同一とした。

【0080】この積層フィルムのヘーズ値は1.0%であり、外観でも僅かに光散乱性が確認でき、透明と言える限界であった。また、表面の平滑性が悪いために、中間層の上に積層するポリシラザンの膜厚を均一に制御することができず、部分的にポリシラザンにクラックが発

生してしまった。

【0081】〔比較例4〕実施例1と同じポリカーボネートフィルムの片面に厚さ1.2 $\mu$ mの中間層をマイヤーバーコート法を用いて以下のように設けた。

【0082】中間層はポリビニルホルマール樹脂とし、具体的にはチッソ(株)製ビニレックK(水酸基11モル%)10部にトルエン45部とメタノール45部を混合した溶液をポリカーボネートフィルム上にマイヤーバーを用いて塗工し、室温で1分放置後130 $^{\circ}$ Cで15分熱処理して形成した。

【0083】この中間層を設けた時点でのヘーズ値は36%で、かつ、外観評価でも白濁していた。

【0084】〔比較例5〕実施例1と同じポリカーボネートフィルムの片面に厚さ0.7 $\mu$ mの中間層をマイヤーバーコート法を用いて以下のように設けた。

【0085】中間層はポリビニルブチラール樹脂とし、具体的には積水化学工業(株)製エスレックBL-S(水酸基26モル%)15部にイソプロピルアルコール85部を混合した溶液をポリカーボネートフィルム上にマイヤーバーを用いて塗工し、室温で1分放置後130 $^{\circ}$ Cで15分熱処理して形成した。

【0086】更にその中間層の上に、実施例1と同様にして厚さ1 $\mu$ mのポリシラザン層を設けた。

【0087】この積層フィルムのヘーズ値は12.6%で、かつ、外観評価でも白濁していた。

【0088】〔比較例6〕実施例1と同じポリカーボネートフィルムの片面に厚さ2.2 $\mu$ mの中間層をマイヤーバーコート法を用いて以下のように設けた。

【0089】中間層はポリビニルアセタール系樹脂とし、具体的には積水化学工業(株)製エスレックKX-1(水酸基90モル%で固形分濃度9重量%のイソプロピルアルコール/水=40/60混合溶媒溶液)をポリカーボネートフィルム上にマイヤーバーを用いて塗工し、室温で1分放置後130 $^{\circ}$ Cで15分熱処理して形成した。

【0090】更にその中間層の上に、実施例1と同様にして厚さ1 $\mu$ mのポリシラザン層を設けた。

【0091】この積層フィルムのヘーズ値は0.3%であった。また、外観評価も問題なかった。しかし、ポリシラザン層からの碁盤目テストでの残存率が0%と全く密着性が無かった。

【0092】

【発明の効果】以上、本発明は、プラスチックフィルムにポリシラザン層を積層するに際し、前述の特定樹脂からなる中間層を設けたのちポリシラザン層を積層する方法であり、プラスチックフィルムに白化、溶解等の変性を生ずること無く、プラスチックフィルムとの接着性の良い均一なポリシラザン層を安定してプラスチックフィルムに積層することができるものである。従って、プラスチックフィルムの特長とポリシラザンひいてはセラミ

13

14

ック化したポリシラザン層の特長を兼ね備え、ガスバリアーフィルム、耐磨耗性フィルム、耐溶剤性フィルムとしては勿論のこと、液晶表示用透明電極、光導電性感光体用電極、面発熱体、有機エレクトロルミネッセンス用\*

\*電極などの高度な光学特性が必要なベースフィルムとしても適用できる、広範囲な分野に適用できる積層フィルムの安定生産に大きな寄与をなすものである。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 71:10

83:16